Zur Kenntnis
der
Benzimidazole.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD.
LAUD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Walter Hess
aus Alexandrien (Ägypten).

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1903.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1903.

139

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Theoretischer Teil.

Schon längere Zeit bekannt, wurde doch erst im letzten Jahrzehnt die Konstitution der Imidazole oder Anhydroverbindungen definitiv aufgeklärt. Bei den Untersuchungen über den Bau dieser Körperklasse waren durch verschiedene Forscher, besonders durch Bamberger[1]), O. Fischer[2]), Hobrecker[3]), Hübner[4]), Ladenburg[5]) und Niementowsky[6]) ganz merkwürdige, den Imidazolen charakteristische Eigenschaften entdeckt worden; der schwachsauere Charakter dieser Körper, trotzdem ihre Imidgruppe im basischen Kern sich befindet, ihre grosse Beständigkeit beim Erhitzen mit Säuren oder Basen, ihre Fähigkeit bei hoher Temperatur unzersetzt zu destillieren, diese Eigenschaften alle, welche von dem grossen Widerstand gegen äussere Einflüsse Zeugnis geben, erregten hohes Interesse. Nicht zum letzten ist es die Thatsache des überaus festen Baues des Fünfringes und der infolgedessen unter bestimmten Bedingungen auftretenden Schwierigkeit seiner Sprengung, welche zu manchen Gedanken und Arbeiten Anregung gegeben hat. Da auch folgende Abhandlung von der Spaltungsfähigkeit der Benzimidazole handelt, so mag erst ein kurzer Überblick die

1) Ber. 25, 269, 274, 278; Ann. 273, 269.
2) Ber. 24, 719; 25, 2628, 2711, 2782; 34, 930, 4202; 35, 1258.
3) Ber. 5, 920.
4) Ann. 208, 278; 209, 339; 210, 328.
5) Ber. 17, 147.
6) Ber. 19, 715; 20, 1874; 32, 1456.

bisher in dieser Richtung gemachten Versuche und deren Erfolge in Erinnerung rufen.

Wie schon erwähnt vermochten Alkalien oder Säuren selbst beim Kochen keine Einwirkung auszuüben. Oxydationsversuche führten immer nur zur Sprengung des Benzolringes, während der Azolring unversehrt blieb, und sich als fester zusammengeschlossen erwies als selbst das widerstandsfähige Chinolin. Reduktionsmittel führten gleichfalls zu keinem Resultat.

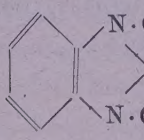
Da gelang es Bamberger und Berlé[1]) einen geeigneten Weg in der Schotten-Baumann'schen Reaktion zu finden. Benzoylchlorid und Natronlauge spalteten den Fünfring auf unter Bildung von Dibenzoyldiamin. Leider zeigte sich, speziell durch die Beweise von Niementowsky[2]), dass diese Methode nur auf die einfachsten derartigen Körper, z. B. Glyoxalin oder Benzimidazol, zutrifft, im übrigen aber versagt. O. Fischer hatte dasselbe negative Resultat bekommen bei N-dimethyl-μ-aethyl-benzimidazolol und bei N-dimethyl-naphtimidazolol.

Mehr Erfolg, aber auch nicht mit allgemeiner Gültigkeit, hatte O. Fischer[3]) durch mehrfache Methylierung des Benzimidazols und nachfolgende Hydrolyse mit Natronlauge. Dadurch wurde der Körper in Diamin und Ameisensäure gespalten, eine Reaktion, die sich auch umkehren liess. Doch wurden bei diesen von O. Fischer und Rigaud[4]) fortgesetzten Untersuchungen merkwürdige Beobachtungen gemacht. Liess man nämlich auf methyliertes Diamin Essigsäure einwirken, so entstand μ-Methyl-N-dimethyl-benzimidazolol, und dieses widerstand dem früher hydrolysierenden

---

1) Ber. 25, 278; Ann. 273, 342.
2) B. 32, 1460.
3) B. 34, 930.
4) Ber. 34, 4202.

Einfluss der kochenden Natronlauge — also lediglich infolge der neu hinzugetretenen Methylgruppe. Ebenso wurde die Spaltung verhindert, wenn sich zwei Methylgruppen im Benzolkern befanden, oder wenn der Benzolring durch einen Naphtalinkern ersetzt war. Die Alkylgruppen endlich, gebunden an die beiden Stickstoffatome, zeigten, je nach der Grösse ihres Moleküles verzögernden und erschwerenden Einfluss bei der Spaltung. Ein Körper mit folgendem Bau seines Moleküls:



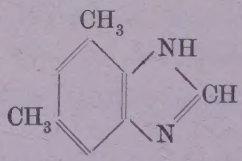
(R=C_6H_5 —, C_6H_4OH etc. oder CH_3—, C_2H_5—)

wurde ohne Schwierigkeit gespalten. Sobald jedoch der Methinwasserstoff in der Gruppe $>C<^{R}_{H}$ durch Hydroxyl ersetzt wurde, war eine Spaltung nicht zu erzwingen, noch weniger, wenn die Oxydation bis zum Harnstoffderivat $>C=O$ durchgeführt war.

Angesichts solcher sterischer Hinderungen, welche mehr oder weniger der Hydrolyse entgegenwirkten, wurde ich von Herrn Professor O. Fischer mit der Aufgabe betraut, zu untersuchen, ob und wie weit durch Einführung einer sauren Gruppe in das Molekül die Spaltbarkeit der Benzimidazole beeinflusst wird. In der That führte eine im Benzolkern befindliche Nitrogruppe zu einem nicht ungünstigen Resultat, das sich in der Hauptsache folgendermassen zusammenfassen lässt.

Die Gegenwart der Nitrogruppe erleichtert die Hydrolyse des methylierten Benzimidazols in bedeutendem Masse in allen den Fällen, wo sie, wenn auch sehr langsam, bereits durchzuführen war; wo z. B. bisher am besten mit überhitztem Wasserdampf gearbeitet wurde, genügt jetzt, nach Einführung von NO_2, bereits kurzes Kochen mit alkoholischem

Kali. Zweitens wird die Hydrolyse überhaupt erst ermöglicht bei Imidazolen mit der Gruppe $>C<^{R}_{OH}$. Untersucht wurden anfangs bloss Körper, bei denen $R=CH_3$ ist, doch verlief der Vorgang nahezu quantitativ, sodass bei einem andern Alkyl als CH_3 wohl die gleiche Thatsache für sehr wahrscheinlich galt. In der That findet die Ringspaltung ebenso leicht statt, wenn $R=C_6H_5$, wie später erfolgte Versuche zeigten. Wirkungslos jedoch erwies sich das saure Radikal, wenn im Benzolkern zwei Methylgruppen vorhanden waren. Xylimidazol von der Konstitution



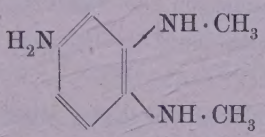
blieb nach dem Nitrieren und Methylieren unverändert, wenn es mit alkoholischem Kali gekocht wurde, wogegen im Einschlussrohr mit dieser Lösung teilweise eine Oxydation zu Nitro-sym.-dimethyl-xylylen-harnstoff erfolgte, ein Vorgang, der bei blossem Erhitzen nicht spaltbarer Imidazole schon konstatiert worden war[1]). Die Hydrolyse jedoch gelang auf diese Weise nicht; vielleicht dass erst nach Einführung einer zweiten Nitrogruppe, sodass dann alle Wasserstoffatome des Benzolkernes substituiert wären, der gewünschte Erfolg zu finden ist. Über die hauptsächlichsten, bisher angestellten Spaltungsversuche mit und ohne Nitrogruppe, sowie über deren Erfolge mag eine tabellarische Übersicht am Ende des theoretischen Teiles Aufschluss geben (S. 16 u. 17).

Wenn also auch diese Methode nur einen kleinen Schritt weiter bedeutet in der Möglichkeit, kompliziertere Benzimidazole zu spalten, so hat man doch auf diesem Wege

1) Ber. 34, 939 (O. Fischer).

die charakteristischen methylierten Nitro-o-diamine kennen lernen, schöne leuchtend rote Körper, deren Beschreibung im experimentellen Teil folgt. Ihre Darstellung bietet dazu keine Schwierigkeit, indem die Nitrierung sehr ausgiebig und die Methylierung wie die Hydrolyse sehr glatt verläuft.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure lässt sich daraus leicht ein Triamin gewinnen, ein nur zu reaktionsfähiger Körper. Durch Natronlauge aus der salzsauren Lösung in Freiheit gesetzt, löst es sich zwar sehr leicht in Äther oder Benzol, färbt sich aber an der Luft sofort dunkelblau bis schwarzviolett. Eisenchlorid ruft eine bordeauxrote Färbung in saurer Lösung hervor, ebenso Natriumnitrit. Wegen dieser leichten Oxydationsfähigkeit liess sich das Triamin von der voraussichtlichen Formel:



nicht isolieren.

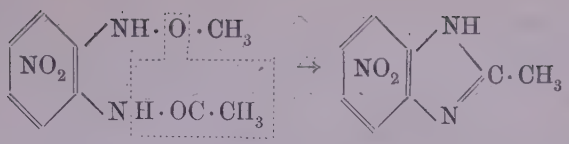
Beachtenswert erscheint die Leichtigkeit, mit der im Nitro-benzimidazol (nicht mehr jedoch im Nitro-tolimidazol) die zweifache Methylierung am Stickstoff sich vollzieht. Während diese sonst am besten durch Erhitzen auf 140° bis 150° geschieht, gelingt sie hier schon bei 100°. Nach 3—4stündigem Erhitzen der im Einschlussrohr befindlichen Substanz im Wasserbadofen ist der Inhalt nach dem Erkalten völlig erstarrt und nahezu quantitativ in das Dimethylprodukt übergegangen; nur wenig Monomethylbenzimidazol hatte sich gebildet. Um so schwieriger gestaltet sich infolgedessen die Gewinnung des Monomethylproduktes, welches sonst ohne Beisein der Nitrogruppe bei 100° leicht erhalten wird. Bei Erhitzen mit genau einem Molekül Jodmethyl und Methylalkohol auf dem Wasserbad unter Quecksilberdruck entsteht immer gleichzeitig Dimethylbenzimidazol, ohne Anwendung

von Druck bleibt der grösste Teil unverändert. Soviel jedoch konnte bei den Versuchen erkannt werden, dass das mittelst Äther aus der alkoholischen Lösung gefällte Jodid des Monomethylkörpers als helles Öl auftritt, das sich gegen Licht und Feuchtigkeit sehr unbeständig erweist und bald schwarz wird, weshalb ein weiterer Versuch zur Reingewinnung unterblieb. Nicht unmöglich ist es, dass nach solchen Beobachtungen auch das Äthylieren, wozu gewöhnlich 10—12stündiges Erhitzen notwendig ist, in Gegenwart der Nitrogruppe viel leichter und rascher bewirkt werden kann.

Bei der Methylierung fällt ferner die verhältnismässig grosse Menge an nebenbei gebildeten Perjodid auf, während bei nicht nitrierten Körpern nur wenige Krystalle eines solchen Produktes sich vorfinden. Aus diesem Grunde bin ich in der Lage gewesen, bei sämtlichen Perjodiden, die in stark lichtbrechenden dunklen Prismen auftreten, feststellen zu können, dass sie einheitliche, durch Anlagerung von 2 Jodatomen an das Jodmethylat entstandene Körper, also Trijodide vorstellen, die bei Erhitzen oder bei Einwirkung von Säuren sehr leicht Jod verlieren. Eine kristallographische Untersuchung liess dieselben ihrem optischen Verhalten nach im polarisierten Licht als dem monoklinen System angehörig erkennen.

Nicht bloss die Methylierung und die Entstehung von Perjodid, sondern die Imidazolbildung selbst wird anscheinend durch die Nitrogruppe gefördert. Im Anschluss an diese Arbeit füge ich letztere Thatsache hinzu, die ich aus den Versuchen von Bistrzycki und Ulffers[1]) ersehen konnte. Es gelang nämlich diesen Chemikern nicht, acetylierte oder benzoylierte aromatische o-Diamine nach dem Nitrieren wieder zu verseifen, um dann durch Reduktion Triamine zu erhalten, sondern stets entstand bei Spaltungsversuchen nitriertes μ-Methyl- oder μ-Phenyl-imidazol, z. B.

1) Ber. 25, 1991.



Um so merkwürdiger dürfte jetzt der entgegengesetzte Einfluss des Nitrorestes sein, dass er nach dem Methylieren die Hydrolyse erleichtert und in manchen Fällen überhaupt erst ermöglicht.

Im Zusammenhang mit der Spaltbarkeit dürfte auch die Löslichkeit der Nitro-benzimidazole in Alkali stehen. Während die meisten Imidazole (nach Niementowsky[1]) in Alkali wenig löslich sind, zeigt sich ein ganz anderes Verhalten nach ihrer Nitrierung.

1. $NO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CH$ — ist sowohl in kaltem Ammoniak wie in kalter Natronlauge sehr leicht löslich.

2. $NO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$ — löst sich wenig in kaltem, leicht jedoch in erwärmtem Ammoniak oder in kalter Natronlauge.

3. $NO_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CH$

4. $NO_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$

5. $NO_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot C_6H < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} < CH$

} 3. 4. u. 5. zeigen sich in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme sehr wenig ammoniaklöslich, Natronlauge löst bei Erwärmung, beim Abkühlen aber scheiden sich feine Nadeln des gelben Natriumsalzes aus.

Bamberger[1]) hatte bereits auf die acidifizierende Wirkung von NO_2 im Benzimidazol aufmerksam gemacht; hier wird nun noch zur Ergänzung gezeigt, dass der saure Charakter

1) Ber. 25, 271.

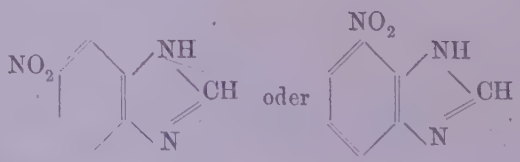
immer mehr abnimmt, je mehr Methylgruppen ins Molekül treten, entsprechend der immer mehr erschwerten Spaltbarkeit, sodass zuletzt Ammoniak oder Natronlauge (ausser letzteres in der Wärme) auf Nitro-xylimidazol kaum mehr lösend einwirken. Dabei ist ein Unterschied wahrzunehmen, ob Methyl im Sechs- oder im Fünfring sich befindet; denn der Körper 2 wird von Natronlauge schon in der Kälte gelöst, dagegen 3 erst in der Wärme; ebenso zeigt 4 etwas grössere Löslichkeit in Ammoniak als 5, das die gleiche empirische Formel wie 4 besitzt.

Diese interessanten Beobachtungen wurden bei dem vergleichenden Studium der fünf erwähnten Nitro-imidazole neben einander gemacht.

Stellung der Nitrogruppe.

Bistrzycki und Ulffers[1]) sprachen die Vermutung aus, NO_2 werde der Imidgruppe benachbart sein müssen, um hier den Wasserstoff durch Metall vertretbar zu machen. Am Nitro-benzimidazol erbrachte ich den Beweis, dass dies nicht notwendig zu sein braucht, indem hier die Nitrogruppe in Metastellung zum Imid sich begiebt. Bei dieser Beweisführung schlug ich folgenden Weg ein.

Die zur Spaltung behilfliche saure Gruppe wurde in den Benzolkern gebracht, als bereits das Methenyl- bezw. Aethenyl-benzimidazol aufgebaut war, sodass zwei isomere Körper entstehen konnten:



1) Ber. 25, 1992.

Die Nitrogruppe konnte zu einem der beiden Stickstoffatome in Ortho- wie in Metastellung treten. Um diesen Punkt klarzulegen, machte ich zunächst Versuche mit Nitrobrenzkatechin. Aus der Wahrnehmung nämlich, dass NO_2 im Imidazol bezw. bei o-Diaminen einen grossen Einfluss ausübe, erhoffte ich das Gleiche bei o-Dioxyden, indem sich diese durch Kondensation mit Methylamin vielleicht in Diamin verwandeln liessen. Nach der Vorschrift von Weselsky und Benedikt[1]) stellte ich mit Wasserdampf flüchtiges (1 : 2 : 3) Nitrobrenzkatechin und nicht flüchtiges (1 : 3 : 4) Nitrobrenzkatechin dar. Erhitzen mit Methylamin im Bombenrohr bei verschiedener Temperatur und Zeitdauer blieb jedoch erfolglos, sodass ein anderer Weg eingeschlagen werden musste.

Schon früher war mir aufgefallen, dass das Nitro-μ-methyl-benzimidazol von der Formel:

das ich durch Nitrieren des μ-Methyl-imidazols als schneeweissen Körper erhalten hatte, einen höheren Schmelzpunkt: 219° besass, als das von Heim[2]) gewonnene Nitro-aethenyl-benzimidazol, das nach seinen Angaben bei 216° schmilzt und in gelbbraunen derben Nadeln auftritt. Heim stellte den Körper dar aus Nitro-phenylen-diamin mit bekannter Stellung der Nitrogruppe, nämlich Metastellung zu einem der beiden Stickstoffatome. Dies bewies Heim in seinen Untersuchungen über die Reduktion des Dinitranilins ($NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) mittels Schwefelammonium. Er zeigte, dass bei dieser Operation das der Amidgruppe benachbarte NO_2 reduziert würde, das andere jedoch keine Veränderung erleide. Er

1) M. 3, 386.
2) Ber. 21, 2307.

bekam also Meta-Nitro-phenylendiamin. Auch Hofmann[1]) hatte diese Frage der Reduktion erörtert.

Zur Gewinnung des Dinitranilins möchte mir an dieser Stelle eine Bemerkung erlaubt sein. Man erhält dasselbe aus Acetanilid durch Eintragen in ein gekühltes Gemisch von je 6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nach den Vorschriften von Rudnew[2]) und von Ladenburg[3]). „Wiederholtes Umkristallisieren" heisst es bei ersterer Mitteilung ohne Angabe eines Lösungsmittels, führe zu reinem Produkt. Ich kam weder durch mehrmalige Anwendung von Alkohol, noch von Wasser, noch von verdünntem Alkohol zum Ziel. Absolut reines Dinitracetanilid jedoch gewann ich, frei von gleichzeitig entstandenen Mononitroprodukt, durch Ausziehen mit kaltem Chloroform, in welchem letzteres völlig unlöslich erscheint. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine goldgelbe Masse zurück, die durch Umkristallisieren aus Alkohol in lange hellgelbe Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt (120°) des Dinitracetanilids verwandelt wurde.

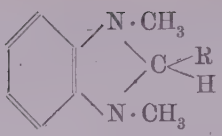
Das vorhin erwähnte rote Nitro-phenylendiamin erhitzte ich ebenso wie Heim mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 190° und erhielt aus Wasser umkristallisiert gleichfalls gelbbraune Nadeln mit dem Schmelzpunkt 216°. Jedoch nach anderthalbstündigem Kochen mit Tierkohle wurden beinahe weisse Nadeln gewonnen, die sich durch den Schmelzpunkt 219° als identisch erwiesen mit dem von mir durch erst späteres Nitrieren erhaltenen Nitro-*p*-methyl-benzimidazol. Heim hatte also den Schmelzpunkt zu niedrig gefunden.

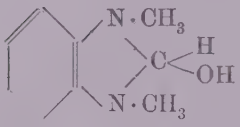
Zur Beweiskräftigung führte ich das Imidazol von Heim durch Methylieren in das Carbinol über, das mit dem früher erhaltenen Carbinol übereinstimmte. Ebenso entsprach das

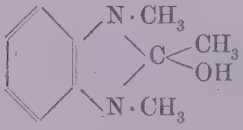
1) Ann. 115, 249.
2) Chem. Zentralbl. 1871.
3) B. 17, 147.

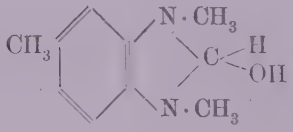
hieraus durch Hydrolyse hervorgegangene Diamin in seiner Schmelztemperatur genau dem auf anderem Wege dargestellten m-Nitro-phenylen-sym.dimethyl-diamin.

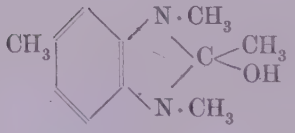
Somit wäre die Metastellung der Nitrogruppe in diesem Falle erwiesen, wo sie erleichternd auf die Hydrolyse einwirkt. Ob bei einem in Orthostellung nitrierten Imidazol die nämlichen oder andere Eigenschaften zu finden sind, müsste erst experimentell untersucht werden. Ebenso hätte man noch die Lage der Nitrogruppe im Tolimidazol zu ermitteln, wo die Umstände noch komplizierter erscheinen, da hier drei isomere Nitrokörper auftreten können.

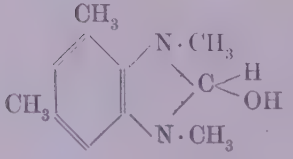
1.  leicht spaltbar

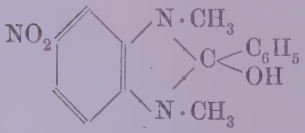
2 a.  leicht spaltbar . . . . . .

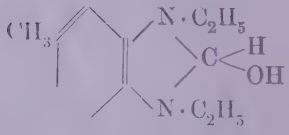
3 a.  nicht spaltbar . . . . . .

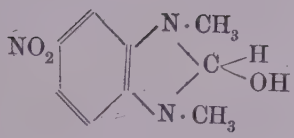
4 a.  spaltbar . . . . . .

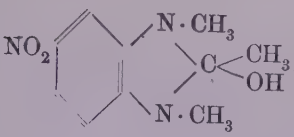
5 a.  nicht spaltbar . . . . . .

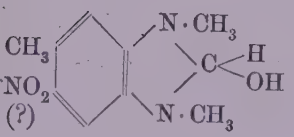
6 a.  nicht spaltbar . . . . . .

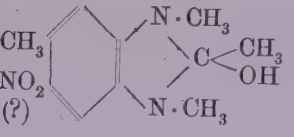
7.  leicht spaltbar

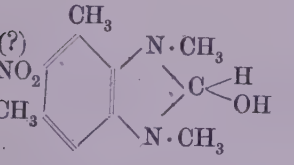
9.  langsam spaltbar

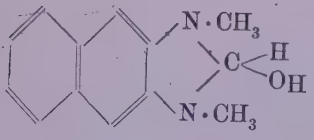
2 b. ...  sehr leicht spaltbar

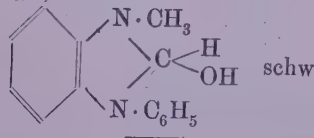
3 b. ...  leicht spaltbar

4 b. ...  sehr leicht spaltbar

5 b. ...  leicht spaltbar

6 b. ...  nicht spaltbar

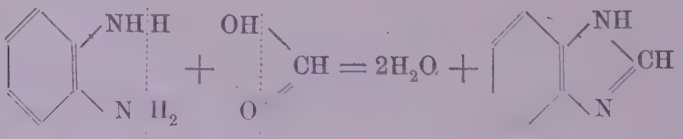
8.  nicht spaltbar

10.  schwer spaltbar

Experimenteller Teil.

m-Nitro-N'-methyl-benzimidazol-jodmethylat.

Zur Gewinnung von reinstem o-Phenylendiamin wurde o-Nitranilin mit Zinn und Salzsäure reduziert, das gebildete Produkt mit Alkali ausgefällt und durch Ausschütteln mit heissem Benzol in reiner von Zinn freier Form erhalten (Schmp. 100°). Durch fünfstündiges Kochen mit wasserfreier Ameisensäure[1]) wurde daraus bei 168° schmelzendes Benzimidazol dargestellt, welches nach dem Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure aus der Retorte als helles, sofort erstarrendes Öl überging. Diese Reaktion verläuft in folgendem Sinn:



Zur Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern wurde nach der Vorschrift[2]) von Bamberger und Berlé verfahren. Durch Lösen des Imidazols in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41 und darauffolgendes lang-

1) Ber. 11, 826.
2) Annalen 273, 340.

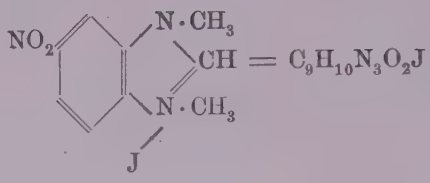
sames Eintröpfeln in konzentrierte Schwefelsäure erhält man, wenn auf zerkleinertes Eis gegossen, das in kaltem Wasser schwer lösliche Nitrat der Nitrobase, woraus durch vorsichtige Zugabe von Ammoniak letztere selbst gewonnen wird.

Es ergab sich hierbei eine direkte Ausbeute von ca. 65 % des bei 203° schmelzenden Produktes, wogegen spätere Versuche eine direkte Ausbeute von 90 % der Theorie desselben reinen Körpers erzielen liessen bei Anwendung von nichtrauchender Salpetersäure mit dem spezifischen Gewicht 1,5 statt 1,4 und zwar je 20 Gramm Salpetersäure und Schwefelsäure auf 5 g Imidazol, statt je 20 Cubikcentimeter.

Dieses Nitro-benzimidazol wurde nun mit je 2 Molekülen Jodmethyl und Methylalkohol im Einschlussrohr auf 140° vier Stunden lang erhitzt. In dem unter starkem Druck sich öffnenden Rohre befand sich ein Gemenge von gelben kleinen und dunkelbraunen grossen, spiessigen Kristallen, jene das Jodmethylat des Nitrobenzimidazols vorstellend, diese ein Perjodid desselben. Die Trennung beider geschah mit schwach erwärmtem Methylalkohol, wodurch das Jodmethylat in Lösung ging, während das schwieriger lösliche Perjodid zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung brachte Äther das Jodmethylat zur Fällung — ev. nicht methylierte Base blieb gelöst — und konnte durch Umkristallisieren aus Methylalkohol in reinem Zustand erhalten werden. Es schied sich daraus warzenförmig in Prismen vom Schmp. 259° aus, die in ihrer intensiv gelben Farbe an Cadmiumsulfid erinnern. In der Wärme ist es sehr leicht löslich: in Aethyl- oder Methylalkohol oder in Wasser, weniger in der Kälte. Als Charakteristikum mag erwähnt werden, dass beim Lösen in Wasser bei nicht zu grosser Konzentration die gelbe Farbe fast vollständig verschwindet.

Die Analyse ergab folgenden Wert für Jod: 0,2169 g angewandte Substanz lieferten 0,1605 JAg.

Für den Körper



$= C_9H_{10}N_3O_2J$

wurde berechnet: 39,77 % J.
Gefunden: 39,98 % J.

Perjodid des m-Nitro-N'-methyl-benzimidazol-jodmethylates.

Dasselbe ist durch Anlagerung von 2 Jodatomen an das Jodmethylat nur in loser Form gebildet. Denn diese beiden Atome sind leicht abzuspalten; in violetten Dämpfen verflüchtigen sie sich rasch auf Zusatz von Schwefelsäure, langsamer beim Kochen mit Wasser. Aus einer relativ grossen Menge heissen Methylalkoholes jedoch lässt sich das Perjodid sehr gut in feinen braunen Prismen (mit stahlblauem Glanze) gewinnen. Prachtvolle schwarzbraune bis 2 cm lange Kristalle mit diamantähnlichem Glanze lassen sich von diesem Körper erhalten durch kurzes Erhitzen der kleinen Prismen mit wenig Methylalkohol im Einschlussrohr, worauf man im Ofen langsam abkühlen lässt.

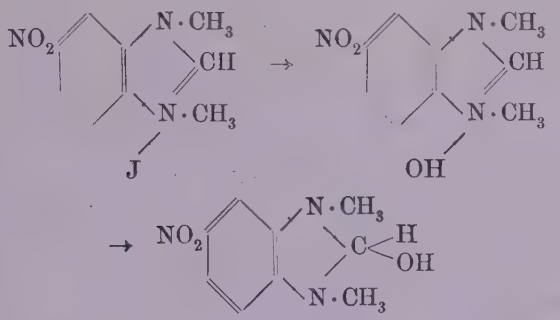
Bei der Bestimmung des Jodgehaltes lieferten 0,2664 g Substanz 0,3286 g JAg.

Für den Körper $C_9H_{10}N_3O_2J_3$ wurde berechnet: 66,41 % J,
und gefunden: 66,64 % J.

m-Nitro-N.N'-dimethyl-benzimidazolol.

Das vorhin gewonnene gelbe Jodmethylat gibt, in lauwarmem Wasser gelöst, auf Zusatz von Ammoniak oder Soda einen gelben, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol

leicht löslichen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in glänzenden gelben Blättchen vom Schmp. 128° erhalten wird. Das Jod ist nun durch Hydroxyl ersetzt worden, wobei jedoch letzteres analog den Arbeiten von O. Fischer und M. Rigaud[1]) vom Stickstoff zum Methenylkohlenstoff gewandert ist, sodass ein Carbinol vor uns liegt. Wenigstens lässt sich dieser Körper von Äther aufnehmen, eine Eigenschaft, welche Ammoniumbasen nach jenen Arbeiten nicht besitzen. Der Vorgang ist somit folgender:



Eine Kohlenwasserstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,1280 g Subst. lieferten 0,2408 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

Für $C_9H_{11}N_3O_3$ wurde berechnet: C = 51,67 % H = 5,30 %,

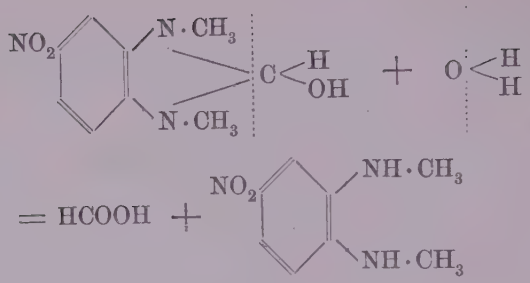
gefunden: C = 51,31 % H = 5,42 %.

m-Nitro-phenylen-sym.dimethyl-diamin.

Wenn zur Fällung des Carbinols Natronlauge an Stelle von Ammoniak oder Soda angewendet wird, so tritt schon in der Kälte, beim Kochen vollständig, eine Spaltung des Fünfringes ein unter Bildung von Ameisensäure und des methylierten m-Nitro-phenylendiamins in folgendem Sinn:

---

1) Ber. 35, 1258.



Die erfolgte Hydrolyse erkennt man an dem Farbenumschlag. Durch Alkali wird die Lösung purpurrot und trübe, wobei feine rote Nädelchen zu Boden fallen. — Umkristallisieren aus 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol führte zu schmalen diamantglänzenden roten Prismen (von 3—5 mm Länge) mit dem Schmp. 172°. Dieser Körper, jedoch ohne Methylgruppen an den beiden Stickstoffatomen, war bereits von Gottlieb[1]) dargestellt worden, und zwar durch Reduktion von o-p-Dinitranilin mit Schwefelammonium. Das methylierte Nitrodiamin zeigt grosse Löslichkeit in heissem Alkohol, geringere in heissem Wasser, sehr schwache in kaltem Wasser. Mit Salzsäure vereinigt es sich unter Umwandlung der roten in gelbe Farbe zu einem Salz, welches zum Unterschied vom nicht methylierten Nitro-phenylendiamin in Wasser oder in Säuren viel leichter löslich ist. Reines Wasser dissociiert das Salz, was an der auftretenden Rötung zu erkennen ist.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

a) 0,1501 g Subst. lieferten 0,2912 g CO_2 und 0,0798 g H_2O

b) 0,1581 g „ „ 0,3072 g „ „ 0,0881 g „

Für $C_8H_{11}N_3O_2$ wurde berech. C = 53,04 % H = 6,124 %,

gefunden a) C = 52,89 % H = 5,95 %,

b) C = 52,98 % H = 6,23 %.

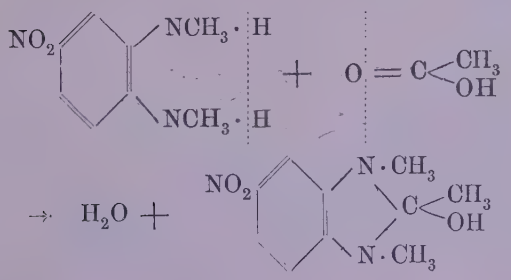
---

1) Annalen der Chemie 85, 27 (anno 1853).

Das Platinsalz des Diamins, erhalten in gelben prismatischen Nadeln durch Zufügen von $PtCl_6H_2$ zur salzsauren Lösung des Diamins, zeigt sich in feuchter Luft sehr unbeständig und scheidet langsam Platin aus, ebenso wie das entsprechende nicht methylierte Diamin.

Es finden sich hier die für o-Diamine charakteristischen Reaktionen. Ausgeführt wurde:

1. Die Oxydation mit $FeCl_3$. Löst man das Nitrophenylendiamin in wenig konzentrierter Salzsäure und giebt einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle des Oxydationsproduktes: ein Diamido-phenazin aus, ohne dass jedoch, wie sonst bei o-Diaminen, intensivrote Färbung auftritt. Die Nitrogruppe scheint diese von der Regel abweichende Färbung hervorzurufen.
2. Die Kondensation mit Säuren. Kocht man das Diamin einige Minuten in einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid, verdünnt darauf mit Wasser, so scheidet sich, durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt, durch Zugabe von Ammoniak vollständig, als gelbes Pulver das m-Nitro-μ-methyl.N.N'-dimethylbenzimidazolol aus. Dieses ist in Wasser schwer löslich, lässt sich aber aus Wasser und Alkohol zusammen leicht in goldgelben Blättchen vom Schmp. 175° erhalten. Die Reaktion war nach folgender Gleichung eingetreten:



Eine Kohlenwasserstoffanalyse bestätigte die Bildung des Körpers $C_{10}H_{13}N_3O_3$.

0,1898 g Subst. lieferten 0,3733 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.

Berechnet: C = 53,81 % H = 5,87 %.

Gefunden: C = 53,64 % H = 5,88 %.

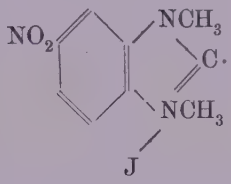
Spaltung des m-Nitro-μ-methyl-N.N'-dimethyl-benzimidazolols.

Die Hydrolyse erfolgt hier nicht so spielend leicht wie bei der entsprechenden Methenylverbindung, bietet indessen keine Schwierigkeit. Schon beim Ausfällen des Carbinols in der Wärme mit Natronlauge zeigt sich vorübergehend Rotfärbung, ohne dass jedoch thatsächliche Spaltung erfolgt. Diese wurde vollständig erreicht durch Arbeiten in alkoholischer statt wässeriger Lösung. Man löst das μ-Methyl-benzimidazolol in heissem Alkohol und giebt eine heisse Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol hinzu. Die gelbe Farbe geht sofort in die rote über. Nachdem man einige Zeit gekocht, wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol abgedampft. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert, der Äther abdestilliert, worauf der rote Rückstand mit heissem Wasser und Alkohol aufgenommen werden kann. Die daraus sich abscheidenden Kristalle wurden, da sie nicht genügend rein schienen, in wenig Pyridin gelöst und daraus mit Ligroin ausgefällt. Nochmals in verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigten die Prismen den richtigen Schmp. von 172°.

Denselben Körper, m-Nitro-μ-methyl-N.N'-dimethyl-benzimidazolol, stellte ich auch auf einem andern Wege dar, nämlich analog der beschriebenen, um eine Methylgruppe ärmeren Verbindung. o-Phenylendiamin gab durch

Einwirkung von Eisessig μ-Methyl-benzimidazol mit dem Schmp. 175°. Dieses wurde gleichfalls nach der Methode von Bamberger und Berlé[1]) nitriert. Das entstandene m-Nitro-μ-methyl-benzimidazol vom Schmp. 219° wurde durch Erhitzen auf 140°—150° im Einschlussrohr mit Jodmethyl und Methylalkohol zweifach methyliert. Die Jod-Bestimmung dieses m-Nitro-μ-methyl-N'-methyl-benzimidazol-jodmethylates (Schmp. 267°) gab folgendes Resultat:

0,2019 g Subst. lieferten 0,1413 JAg.

Für  $= C_{10}H_{12}N_3O_2J$

Berechnet: 38,09 % J.
Gefunden: 37,81 % J.

Die Behandlung ist ganz ähnlich wie vorhin beim Methenyl-benzimidazol-jodmethylat; auch hier erhält man als Nebenprodukt eine nicht unbeträchtliche Menge des dunklen Perjodides, entstanden durch Anlagerung von 2 Jod an das Jodmethylat.

0,2716 g Subst. gaben 0,3270 g JAg.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3O_2J_3$: 64,83 % J.
Gefunden: 65,05 % J.

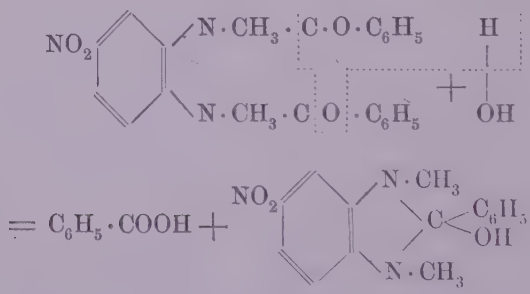
Das auf diese Weise dargestellte Nitro-jodmethylat liess sich nun gleichfalls spalten. In alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali ausgeführt, ergab es aber gleichfalls nicht sofort den richtigen Schmp. (172°), sondern erst nach der Behandlung mit Pyridin und Ligroin.

---

1) Ann. 273, 340.

m-Nitro-μ-phenyl-N.N'-dimethyl-benzimidazolol.

Zur Gewinnung dieses Körpers wählte ich die Benzoylierungsmethode, veranlasst durch die Erfahrungen von Bistrzycki und Ulffers[1]), die bereits auf Seite 10 erwähnt worden sind. In Natronlauge wurde m-Nitrophenylen-sym.dimethyl-diamin aufgeschlämmt und mit Benzoylchlorid, in kleinen Portionen zugegeben, solange geschüttelt, bis die rote Farbe verschwunden und die Kristalle in eine gelbbraune Masse sich verwandelt hatten. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt, in ca. 60—70 %iger Schwefelsäure gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Das anfangs dibenzoylierte Diamin spaltete infolgedessen, unter Mitwirkung eines Moleküles Wasser, ein Molekül Benzoesäure ab und bildete mit dem andern Benzoylrest ein Imidazol nach folgender Gleichung:



Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Benzoesäure wurde abfiltriert, und aus dem Filtrat mit Natronlauge das Carbinol in Form gelbgrüner Flocken erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte dasselbe in schönen glänzenden Blättern von zitronengelber Farbe und dem Schmp. 191°.

Seine Analyse führte zu folgenden Zahlen:

---

1) Ber. 25, 1991.

0,1624 g Subst. gaben 0,3743 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

Für $C_{15}H_{15}N_3O_3$ wurde

berechnet: C = 63,01 % H = 5,303 %,

gefunden: C = 62,86 % H = 5,46 %.

Dieses Carbinol, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger, in Äther ziemlich löslich, zeigt keine Veränderung bei Einwirkung von heisser Natronlauge. Alkoholische Kalilösung jedoch führt sofort den Farbenumschlag herbei unter Bildung von Benzoesäure und des ursprünglichen Diamins.

Auch ein grösseres Radikal als CH_3 vermag somit, am μ-Kohlenstoff sitzend, die zur Hydrolyse günstige Wirkung der eingeführten Nitrogruppe nicht aufzuheben.

Nitro-tolimidazol.

Aus o-Toluylendiamin — erhalten durch Reduktion von Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) mit Zinn und Salzsäure — gewann ich durch Einwirkung von Ameisensäure Tolimidazol, das aus der Retorte als helles, bald fest werdendes Öl überdestillierte, jedoch erst nach vierzehntägigem Stehen in kristallinischen Zustand übergegangen war (Schmp. 114°). Dieses wurde, fein gepulvert, in die vierfache Gewichtsmenge rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung eingetragen und nach kurzem Stehen in kaltes Wasser gegossen. Der als Nitrat sich ausscheidende nitrierte Körper wurde in heissem Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt, sodass nach dem Abkühlen die freie Base abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 75 % der Theorie. Aus Alkohol erhält man in der Hauptsache prismatische feine Nadeln, daneben plattenförmige Tafeln, beide Modifikationen vom gleichen Schmp. 241°.

Aus heissem Benzol, unter Zufügung von etwas Alkohol zur leichteren Lösung, resultieren bei langsamer Abkühlung nur flache Tafeln, bei raschem Erkalten spiessige Kristalle, die jedoch nach mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge in den tafligen Habitus, als die stabilere Form, übergehen. Das optische Verhalten in polarisiertem, konvergentem Licht, lässt dieselben als dem triklinen System zugehörig erkennen. Dieselben sind in Benzol, besonders in der Kälte, schwer löslich, leicht jedoch in der Wärme bei Zugabe von heissem Alkohol; ebenso in heisser Natronlauge, woraus beim Erkalten in schönen Nadeln das Natriumsalz herausfällt. Die Stellung der Nitrogruppe im Kern ist nicht festgelegt, jedoch ist nur eine solche bei der Nitrierung eingetreten, wie die Analyse beweist:

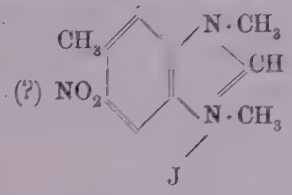
a) 0,1586 g Subst. lieferten 33,8 ccm N bei 23° u. 741 mm.
b) 0,1400 g „ „ 29,3 „ N „ 20° „ 742 mm.

Für $C_8H_7N_3O_2$ wurde berechnet 23,80 % N,
gefunden a) 23,96 % N,
b) 23,81 % N.

Nitro-N'-methyl-tolimidazol-jodmethylat.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Nitro-tolimidazols mit 2 Molekülen Jodmethyl und etwas Methylalkohol auf ca 150° im Bombenofen, gelangte ich zum methylierten Jodmethylat. Der rubinrote flüssige Röhreninhalt erstarrte erst nach dem Öffnen des Rohres langsam zu gelben Blättchen und braunen Prismen, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol voneinander trennen liessen. Das leicht lösliche Jodmethylat wurde mit Äther aus der alkoholischen Lösung ausgefällt, und aus Wasser, worin es selbst in der Kälte sehr leicht löslich ist, in schwach gelben glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 238° schmelzen.

Zur Jodbestimmung des Körpers $C_{10}H_{12}N_2O_2J$ =



wurden 0,2290 g angewandt, welche
0,1612 g JAg. lieferten.
Berechnet 38,09 % J.
Gefunden 38,04 % J.

Das vorhin vom Jodmethylat getrennte

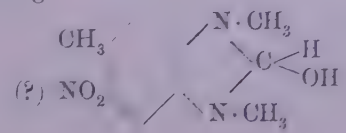
Perjodid

liess sich leicht aus Methylalkohol umkristallisieren, zeigt aber die gleiche Unbeständigkeit bezüglich der angelagerten Jodatome gegenüber Schwefelsäure und heissem Wasser wie das Perjodid aus der Benzimidazolreihe.

Bei der Analyse des Körpers folgender Formel:
$C_{10}H_{12}N_2O_2J_3$ gaben 0,1850 g Subst. 0,2217 g JAg.
Berechnet 64,83 % J.
Gefunden 64,75 % J.

Nitro-N.N'-dimethyl-tolimidazolol.

Die wässerige Lösung des Jodmethylates giebt auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte einen in kalten Wasser schwer löslichen dunkelgelben Niederschlag. Derselbe, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigt den Schmp. 150°, wobei jedoch gleichzeitig eine Zersetzung unter Gasentwicklung beginnt. Das entstandene Carbinol von der Zusammensetzung



besitzt eine dunkelgelbe Farbe, ähnlich der des gelben Quecksilberoxydes, ist in Alkohol leicht löslich und wird auch von Äther aufgenommen. Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung lieferten

0,1650 g Substanz 0.3258 g CO_2 und 0.0874 g H_2O.

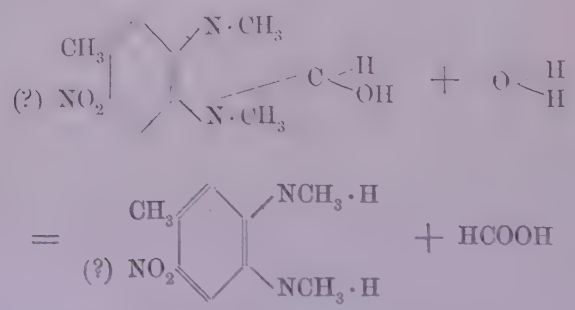
Für $C_{10}H_{13}N_3O_3$ wurde

berechnet: C = 53,81 %; H = 5,87 %,

gefunden: C = 53,85 %; H = 5,93 %.

Nitro-toluylen-sym.dimethyl-diamin.

Die Hydrolyse erfolgt sehr leicht durch Einwirkung von heisser Natronlauge auf in heissem Wasser gelöstes Jodmethylat. Die gelbe Lösung wird sofort rot, trübt sich und scheidet das in Wasser schwer lösliche Dimethyl-diamin aus. Durch Umkristallisieren in 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol wurde dasselbe in reiner Form in Gestalt prächtig karminroter Prismen vom Schmp. 194° erhalten. Die Spaltung erfolgt unter Mitwirkung eines Moleküls Wasser:



Eine Kohlenwasserstoffanalyse führt zu folgenden Werten: 0,0958 g Subst. gaben 0.1953 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

Für $C_9H_{13}N_3O_2$ wurde

berechnet: C = 55,39 %; H = 6,72 %,

gefunden: C = 55,60 %; H = 6,92 %.

Das Platinsalz dieses Diamins kristallisiert in schönen Prismen, zeigt sich aber von der gleichen Zersetzlichkeit wie das Homologe, indem sich schon während des Umkristallisierens Platin abzuscheiden beginnt.

Nitro-μ-methyl-tolimidazol.

Durch Behandlung von o-Toluylendiamin mit Eisessig erhielt ich auf die bekannte Weise μ-Methyl-tolimidazol vom Schmp. 197°. Dieses hatte bereits Hobrecker dargestellt[1]) durch Reduktion von Nitro-acet-toluidid ($NO_2 : NH \cdot R : CH_3 = 1 : 2 : 4$). Die fein gepulverten Kristalle wurden nun unter Kühlung in die vierfache Gewichtsmenge konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 eingetragen, worin sie sich rasch unter Rotfärbung der Säure auflösten. Bei Ladenburg[2]), wie Niementowsky[3]) bestätigt, schieden sich, wenn das Produkt in Wasser gegossen war, erst nach einigen Stunden rote Nädelchen ab, und zwar nicht in bedeutender Menge, allerdings unter Anwendung von roter rauchender Salpetersäure. Ich hatte durch Erwärmen das freie Stickdioxyd aus der roten Salpetersäure verjagt und dann erst das Tolimidazol eingetragen. Schon 5 Minuten nach begonnenem Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser trübte sich bei ständigem Umrühren das Gemisch und rasch war ein dicker Kristallbrei entstanden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser hatte ich ca. 85 % der Theorie erhalten. Ganz reines Material mit dem Schmp. 201° resultierte nach nochmaliger Kristallisation aus Benzol unter Zugabe von wenig Alkohol.

---

1) Ber. 5, 920.

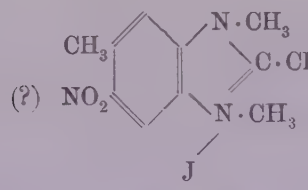
2) Ber. 8, 677.

3) Ber. 19, 724.

Nitro-μ-Methyl-N'-methyl-tolimidazol-jodmethylat.

Dieses wurde analog den ähnlichen besprochenen Verbindungen im Einschlussrohr dargestellt. Da jedoch das Perjodid und das Jodmethylat in Alkohol ähnliches Löslichkeitsverhältnis zeigen, geschah die Trennung mit warmem Wasser, worin das Jodmethylat leicht löslich ist und in nahezu weissen Prismen vom Schmp. 297° erhalten wird.

Eine Jodbestimmung des Körpers



$= C_{11}H_{14}N_3O_2J$

führte zu folgendem Wert: 0,2118 g Subst. gaben 0,1426 JAg.

Berechnet: 36,55 % J.

Gefunden: 36,35 % J.

Das aus Methylalkohol in diamantglänzenden langen Prismen erhaltene Perjodid wurde gleichfalls analysiert.

0,2982 g Subst. gaben 0,3523 g JAg.

Für $C_{11}H_{14}N_3O_2J_3$ wurde berechnet: 63,42 % J,

gefunden: 63,58 % J.

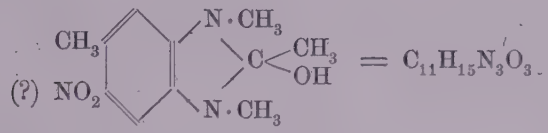
Nitro-μ-methyl-N.N'-dimethyl-tolimidazolol.

Natronlauge zu der Lösung des Jodmethylates in Wasser gebracht, verursacht einen hellgelben Niederschlag, der durch Lösen in heissem, verdünntem Alkohol gereinigt, den Schmp. 195° besitzt. In kaltem Wasser sind diese taflig ausgebildeten Kristalle sehr wenig, in heissem Wasser oder kaltem Alkohol etwas, in heissem Alkohol, ebenso wie in Äther leicht löslich.

In der Wärme verursacht Natronlauge zwar momen-

tane Rotfärbung, das Zeichen für Neigung zur Hydrolyse, aber wirkliches Eintreten der letzteren erfolgt nicht.

Für den Körper



$= C_{11}H_{15}N_3O_3$

wurde berechnet C = 55,70%; H = 6,38%,

gefunden C = 55,56%; H = 6,48%

denn 0,1612 g Subst. hatten ergeben:

0,3284 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

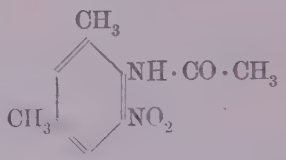
Eine vollständige Hydrolyse gelang durch Kochen des Carbinols mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. Nach dem Abdampfen des mit Wasser verdünnten Alkohols wurde mit Äther ausgeschüttelt, letzterer abgedampft, und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Erkalten hatten sich rote Prismen abgeschieden, die durch ihren scharfen Schmp. von 194° sich als identisch erwiesen mit dem Nitro-toluylen-sym.dimethyldiamin, das durch Hydrolyse aus der entsprechenden Methenylverbindung erhalten worden war.

Nitro-xylimidazol.

Um absolut reines m-Xylidin vor mir zu haben, übergoss ich käufliches Xylidin mit Eisessig, wie es Limbach ausführte[1]), und saugte am folgenden Tage die gebildeten Kristalle des essigsauren m-Xylidins ab. Dieselben wurden durch zehnstündiges Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler zu Acetxylidid verarbeitet (Schmp. 128°) und darnach

1) Ber. 20, 871.

gemäss den Angaben von Hofmann[1]) durch allmähliches Eintragen in 5 Teile rauchende und 1 Teil gewöhnliche Salpetersäure nitriert. Vorteilhafter fand ich es, gleiche Teile von beiden Säuren anzuwenden. Auf Zusatz von wenig Wasser schied sich bei Hofmann das Nitracetxylidid von der Formel



kristallinisch aus. Ich erhielt es, wahrscheinlich wegen der Sommertemperatur, immer als Öl, und trotz ständiger und energischer Kühlung gelang es mir erst nach 4—5 Tagen, dasselbe in kristallinischen Zustand überzuführen. Dazu konnte es jedoch nach kurzer Zeit gebracht werden, wenn ich das Öl mittelst Scheidetrichter von der Salpetersäure trennte und nun mit reinem Wasser nachwusch. Durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure gelangte dieses gelbe Nitracetxylidid zur Verseifung[2]). Die roten Nadeln des gebildeten Nitroxylidins (Schmp. 69°) wurden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Xylendiamin (Schmp. 77°—78°) umgewandelt, und dieses durch Ausschütteln mit Benzol in reiner Form erhalten. Kochen mit Ameisensäure führte es nach der bekannten Darstellungsweise in Xylimidazol über. Zur Vermeidung von Verlusten kann jegliche Absonderung der Zwischenprodukte unterlassen werden. Auf diese Weise schadet es auch nicht, wenn das nitrierte Acetxylidid nicht kristallinisch werden will. Das Öl wird sofort mit Salzsäure gekocht, nachdem es gut ausgewaschen, um die Bildung von Chlor durch anwesende Salpetersäure

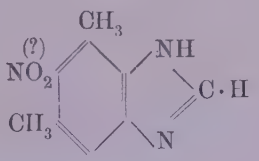
1) Ber. 9, 1297.
2) Ber. 9, 1297.

zu verhindern, durch Zugabe von Zinn reduziert, alkalisch gemacht, mit Benzol ausgeschüttelt, letzteres thunlichst abdestilliert und mit Ameisensäure behandelt. Aus der Retorte geht dann erst das noch vorhandene Benzol, dann die überschüssige Ameisensäure und schliesslich ganz reines Xylenimidazol über.

Dieses wurde mit 8 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 übergossen, bis zur Lösung erwärmt und allmählich in 8 Teile sehr stark gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, unter Vermeidung, dass die Temperatur zu hoch steige. Auf Eis gegossen, fiel der nitrierte Körper in Form seines Nitrates aus, aus welchem, in heissem Wasser gelöst, durch Zugabe von Ammoniak die freie Nitrobase erhalten wurde. Diese zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 268°.

Zur Stickstoffanalyse wurden verwandt
0,1657 g, welche 33,00 ccm N gaben bei 24° und 741 mm.

Für $C_9H_9N_3O_2$ =



wurde berechnet: 22,05 % N,
gefunden: 22,32 % N.

Der beinahe weisse Körper kristallisiert in Prismen, ist in heissem oder kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in kaltem Alkohol oder in Ammoniak. In heisser Natronlauge dagegen löst er sich leicht mit schöngelber Farbe, woraus beim Erkalten die Bildung von feinen Nadeln des entstandenen Natriumsalzes zu bemerken ist.

Nitro-N'-methyl-xylimidazol-jodmethylat.

Wenn Nitro-xylimidazol mit Jodmethyl und Methylalkohol im Bombenofen auf 150° erhitzt wird, giebt es, wie

früher, zwei durch Methylalkohol trennbare Produkte. Das in Lösung gehende Jodmethylat wird mit Äther wieder ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 214°.

Analyse: 0,2015 g Subst. lieferten 0,1353 g JAg.

Für $C_{11}H_{14}O_2N_3J$ wurde berechnet: 36,55 % J,
gefunden: 36,28 % J.

Das gleichzeitig entstandene Perjodid entspricht in seinen Eigenschaften den homologen beschriebenen Körpern.

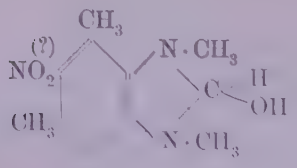
Analyse: 0,2396 g Subst. gaben 0,2813 g JAg.

Für $C_{11}H_{14}O_2N_3J_3$ wurde berechnet: 63,53 % J,
gefunden: 63,43 % J.

Nitro-N.N'-dimethyl-xylimidazolol.

Löst man das Jodmethylat in wenig warmem Wasser, fügt Ammoniak hinzu, so erhält man einen orangeroten Niederschlag, der aus Alkohol in prächtig glänzenden orangefarbenen Prismen vom Schmp. 163° kristallisiert. Ammoniak vermag das Carbinol bloss teilweise zu fällen, weshalb die Anwendung von Natronlauge zweckmässiger ist.

Eine Verbrennung des Körpers



$= C_{11}H_{15}N_3O_3$

ergab folgende Zahlen:

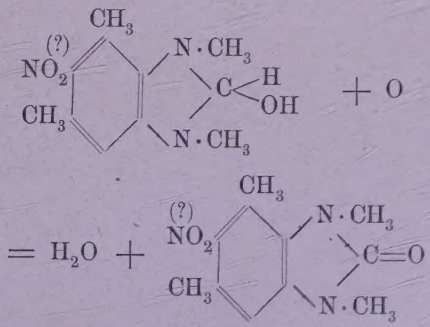
0,1609 g Subst. gaben 0,3304 g CO_2 und 0,0972 g H_2O
0,1724 g „ „ 27,5 ccm N bei 23° und 743 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,70 %;	C = 56,00 %;
H = 6,33 %;	H = 6,76 %;
N = 17,77 %.	N = 17,98 %.

Versuch zur Spaltung des Nitro-N.N'-dimethyl-xylimidazolols.

Erhitzt man dieses Carbinol, in Alkohol gelöst, mit 2—3 Molekülen alkoholischem Kali einige Stunden im Einschlussrohr auf 100°, so nimmt die anfangs gelbrote Lösung eine mehr zu rot neigende Färbung an. Der Inhalt des sich ohne Druck öffnenden Rohres wurde mit Wasser vermengt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hatte. Ein dunkelrotes Öl setzte sich nach und nach zu Boden und erstarrte nach einiger Zeit bei Eiskühlung. Lösen in verdünntem Alkohol und Erkalten lassen führte stets zu öligen Produkten. Löste man jedoch in viel heissem Wasser ohne Alkohol und liess über Nacht stehen, so fand man am folgenden Tage kleine, am Glas festhaftende Öltröpfchen und frei herumschwimmende prismatisch ausgebildete Nädelchen. Dieselben liessen sich absaugen, ohne dass Öl von der Wandung mitgerissen wurde.

Durch die Kalilauge wird also der grösste Teil des Carbinols zur Verschmierung gebracht, während die Ausbeute des zitronengelben Körpers nur etwa 10% beträgt. Aus 2 g Carbinol resultierten 0,2 g Kristalle vom Schmp. 132°. Analog früheren Erfahrungen[1]) lässt sich eine stattgehabte Oxydation zu einem Harnstoffderivat annehmen in folgendem Sinne:



1) Ber. 32, 2181; Ber. 34. 939.

Die Analyse bestätigte diesen Vorgang.

0,1181 g Subst. gaben 18,9 ccm N bei 21° und 738 mm.

Für $C_{11}H_{13}N_3O_3$ wurde berechnet: 17,92% N.

Gefunden: 18,04% N.

Zum Vergleich oxydierte ich dasselbe Carbinol direkt mit Kaliumpermanganat. 2 g Carbinol wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit 40—50 ccm Wasser verdünnt. Die zur Oxydation erforderliche, genau berechnete Menge $KMnO_4$ wurde in 20 Teilen Wasser gelöst und allmählich, innerhalb zweier Tage, in kleinen Portionen zugegeben. Die nach dieser Frist farblos gewordene Lösung wurde mit der 10—15fachen Menge Wasser aufgekocht, heiss auf dem Büchner'schen Trichter vom gebildeten Braunstein abgesaugt und erkalten gelassen. Hellgelbe Kristalle schieden sich aus, welche aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 132° aufwiesen, übereinstimmend mit Nitro-N-dimethyl-xylylen-harnstoff, den ich bei der mit Kaliumhydroxyd versuchten Spaltung des betreffenden Carbinols erhalten hatte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. O. Fischer für die Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Walter Hess, evangelischer Konfession, am 20. Juni 1877 zu Alexandrien (Ägypten) als Sohn des dortigen Grosskaufmanns Christian Hess und seiner Ehefrau Marguerite, geb. Bühler. 1883 besuchte ich die Volksschule in Graz, darauf bis zu meinem zwölften Lebensjahr die Deutsche Schule in Alexandrien. 1889 fand ich zwecks weiterer Ausbildung zu Würzburg Aufnahme in die 2. Klasse des k. alten Gymnasiums, woselbst ich auch 1897 das Absolutorialzeugnis erhielt. 1897—98 genügte ich als bayerischer Staatsangehöriger (heimatsberechtigt in Wunsiedel, Oberfranken) meiner Militärpflicht in München beim 1. Schweren Reiter-Regiment.

Nach Ablauf dieser Zeit gab ich mich dem Studium der chemischen Wissenschaft hin auf der k. Ludwig-Maximilians-Universität, und bestand daselbst im Februar 1901 das Verbandsexamen. Im gleichen Jahr wandte ich mich nach Erlangen, um hier meine Studien abzuschliessen. Am 5. Februar 1903 legte ich vor der hohen philosophischen Fakultät der k. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen das Doktorexamen mit Erfolg ab.